

**RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP8183819**Publication date:** 1996-07-16**Inventor:** OGASAWARA SHOJI; SANO KIMIYASU; ENDO MASAYUKI; BESSHO NOBUO**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:****- international:** C08F290/04; C08F220/18; C08F220/32; C08F290/00; C08G59/00; G02B5/20; G03F7/027; G03F7/038; C08F220/18; C08F220/00; C08F290/00; C08G59/00; G02B5/20; G03F7/027; G03F7/038; C08F220/00; (IPC1-7): C08F290/04**- european:****Application number:** JP19940339138 19941228**Priority number(s):** JP19940339138 19941228**Report a data error here****Abstract of JP8183819**

**PURPOSE:** To obtain a radiation-sensitive resin composition suitable for use in forming a protective film having a section effective in preventing wiring breakage on an optical device. **CONSTITUTION:** The composition comprises a copolymer (A) obtained from (a1) an unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated carboxylic anhydride, (a2) an epoxidized unsaturated compound, (a3) a monoolefin compound other than the ingredients (a1) and (a2), and (a4) 1-15wt.% conjugated diene compound; a polymerizable ethylenic compound and a radiation-sensitive polymerization initiator (B).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183819

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 F 290/04

識別記号  
MRP

庁内整理番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-339138

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小笠原 昭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 佐野 公康

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 断線し難い断面形状を形成する保護膜を与える、光デバイス用保護膜形成材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 [A] (a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a 3) 前記(a 1) および(a 2) 以外のモノオレフィン系不飽和化合物および(a 4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物(1~15重量%)の共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに[C] 感放射線重合開始剤を含有することを特徴とする感放射線樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】[A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a3) 前記(a1)および(a2)以外のモノオレフィン系不飽和化合物および(a4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物の共重合体であり、かつ(a4)の共重合量が1～15重量%である共重合体、[B] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに

[C] 感放射線重合開始剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光デバイス用保護膜形成材料として好適な耐熱性を有する感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子、固体撮像素子などの光デバイスは、製造工程中に、例えば溶剤、酸、アルカリ溶液などに浸漬処理されたり、配線電極層を製膜する際にスパッタリングにより表面が局部的に高温加熱されるなどの苛酷な処理を受けることがある。このため、これら素子には、製造時の変質を防ぐためにその表面に保護膜が設けられる場合がある。

【0003】この保護膜には、上記のような処理に耐える諸特性が要求され、具体的には、基体または下層との密着性に優れていること、平滑で表面硬度が高いこと、透明性に優れていること、長期に亘って着色、黄変、白化等の変質がないように耐熱性および耐光性に優れていること、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの耐薬品性や耐水性に優れていることなどが要求される。

【0004】一方、このような保護膜をカラー液晶表示素子のカラーフィルターに適用する場合には、一般的に下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化できることが望まれている。特にSTN方式のカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルターと対向基板との張り合わせの精度を非常に厳密に行わなければならない、基板間のセルギャップを均一にすることが必要不可欠になっている。

【0005】このため従来、カラーフィルター表面に低粘度かつ高濃度のポリマー溶液を塗布して予めある程度平坦化させた後、保護膜材料を塗布しており、このような平坦化作業が必要なため、カラー液晶表示素子の製造が煩雑となっている。

【0006】また、近年、カラー液晶表示素子の実装方式として、小型化に適したCOG (CHIP ON GLASS) 方式が注目されているが、このCOG方式によってカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないようにする必要がある。

【0007】従来、カラーフィルター以外の部分に保護膜が残存しないようにカラーフィルター上に保護膜を設けるには、形成された保護膜上に、レジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして保護膜をドライエッチングして、カラーフィルター以外の部分の保護膜をドライエッチングで除去する方法が採用されている。しかしながら、このドライエッチング方法では、使用したレジストパターンをドライエッチング後に除去しなければならず、工程が煩雑であるとともにドライエッチングによってカラー液晶表示素子に欠陥を生じる恐れもあった。このため保護膜に要求される上記のような諸特性を満たすと共に、下地基板であるカラーフィルター表面の段差を平坦化することが可能であり、さらに露光および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）の保護膜を容易に除去することが可能な材料が望まれていた。このような要求を満たす保護膜を形成し得る材料としては、特開平6-43643号公報や特開平6-192389号公報に記載されているような感放射線性樹脂組成物が知られている。

【0008】これらの感放射線性樹脂組成物を用いたカラー液晶表示素子の製造工程では、下地基板であるカラーフィルター表面を平坦化すると共に、放射線照射および現像により不要な部分を除去して所定パターンの保護膜をカラーフィルター上に設けた後、その上に配線電極層を製膜するが、この際、保護膜の断面形状が問題となる。すなわち、保護膜の断面形状が鋭角の場合や、角が鋭く立っている場合は、配線電極層の断線がおこり易い。このため、断線をおこしにくい、なだらかな断面形状を形成する材料が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保護膜として従来から要求される諸特性、具体的には、密着性、表面硬度、透明性、耐熱性、耐光性、耐薬品性、耐水性などを満たすと共に、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに放射線照射および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）を容易に除去することができ、しかも、断線し難い断面形状を形成する保護膜を与える、光デバイス用保護膜形成材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明である

[A] (a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物(a1)」ともいう。）、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物(a2)」ともいう。）、(a3) 前記(a1)および(a2)以外のモノオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物(a3)」ともいう。）および(a4) 共役ジオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物

(a4)」ともいう。)の共重合体において(a4)の共重合量が1~15重量%である共重合体(以下、「共重合体[A]」ともいう。)、

[B]エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物(以下、「重合性化合物[B]」ともいう。)、ならびに[C]感放射線重合開始剤(以下、「重合開始剤[C]」ともいう。)を含有することを特徴とする感放射線樹脂組成物により達成される。

【0011】以下、本発明の感放射線樹脂組成物について詳述する。本発明の感放射線樹脂組成物は、共重合体[A]、重合性化合物[B]および重合開始剤[C]からなることを特徴とする。

#### 【0012】共重合体[A]

共重合体[A]は、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって合成することができる。

#### 【0013】化合物(a1)

化合物(a1)は、現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性の調節および得られる保護膜の表面硬度を高めるために必要であり、本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a1)から誘導される構成単位を、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方40重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。化合物(a1)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

#### 【0014】化合物(a2)

化合物(a2)は、得られる保護膜の耐熱性および表面硬度を高めるために必要であり、本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a2)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られる保護膜の耐熱性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0015】化合物(a2)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4

-エポキシブチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチルなどが共重合反応性および得られる保護膜の耐熱性を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

#### 【0016】化合物(a3)

化合物(a3)は、共重合体[A]の保存安定性を向上させるために必要であり、本発明で用いられる共重合体[A]は、化合物(a3)から誘導される構成単位を、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は、共重合体[A]の保存安定性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体[A]がアルカリ水溶液に溶解しにくくなり、得られる保護膜の耐熱性が低下する傾向にある。

【0017】化合物(a3)としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらのうち、スチレン、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレートなどが共重合反応性および得られる保護膜の耐熱性を高める点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

#### 【0018】化合物(a4)

化合物(a4)は、共重合体[A]の保存安定性、得られる保護膜の平坦性および断面形状を良好にするため必要であり、本発明で用いられる共重合体[A]は、共役ジオレフィン系不飽和化合物(a4)から誘導される構成単位を、1~15重量%含有している。この構成単位が1重量%未満の場合は得られる保護膜の断面形状が不良となり、また15重量%を超える場合には、保護膜の表面硬度や耐熱性が劣るものとなる。この構成単位の含有割合が特に1~10重量%の場合には、極めて断面形状、表面硬度および耐熱性が優れた保護膜が得られる。化合物(a4)としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0019】上記のように本発明で用いられる共重合体[A]は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

【0020】上記の共重合体[A]を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターンの保護膜を形成することができる。またこのような共重合体

[A]を含む感放射線性樹脂組成物は、表面に段差があるカラーフィルター上などに塗布した場合、その段差を平坦化することが可能である。

【0021】共重合体[A]の合成に用いられる溶媒としては、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類なども用いることができる。

【0022】共重合体[A]の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、 $\alpha$ -ブチルペルオキシビバレート、1,1'-ビス(1-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【0023】重合性化合物[B]

本発明で用いられる重合性化合物[B]としては、単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートが、重合性が良好であり、得られる保護膜の耐熱性が向上する点から好ましいものとして挙げられる。

【0024】上記単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TC-110S、同TC-120S(日本化薬(株)製)、ビスコート158、同2311(大阪有機化学工業(株)製)が挙げられる。

【0025】上記2官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA、同HX-220、同R-604(日本化薬(株)製)、ビスコート260、同312、同335HP(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0026】上記3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060(東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(日本化薬(株)製)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。これらの単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリレートは、単独あるいは組み合わせて用いられる。

【0027】重合開始剤[C]

本発明で用いられる重合開始剤[C]としては、感放射線ラジカル重合開始剤、感放射線カチオン重合開始剤などを使用することができる。

【0028】これら重合開始剤の使用に際しては、放射

線照射条件が酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるかを考慮することが必要である。放射線照射を無酸素雰囲気下で行う場合には、一般的なあらゆる種類の感放射線ラジカル重合開始剤および感放射線カチオン重合開始剤を使用することができる。一方、酸素雰囲気下で放射線照射を行うときには、感放射線ラジカル重合開始剤の種類によっては、酸素によりラジカルが失活し、感度の低下が起こり、保護膜となる放射線照射部分の残膜率、表面硬度などが充分に得られない場合があり、感放射線ラジカル重合開始剤を選択して使用必要がある。しかし、感放射線カチオン重合開始剤は、酸素による活性種の失活はほとんどなく、酸素雰囲気下でも、無酸素雰囲気下でも自由に使用できる。

【0029】無酸素雰囲気下で使用される感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの $\alpha$ -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノ-1, 4-ナフトキノ-1, 4-ナフトキノなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジンなどのハロゲン化合物；およびジ-tert-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。この感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、Irgacure 184、同369、同500、同651、同907、Darocure 1116、同1173、同1664、同2956、同4043(チバガイギー社製)などが挙げられる。

【0030】また、酸素雰囲気下で使用される感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えば2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；およびフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジンなどのハロゲン化合物が挙げられる。

【0031】さらに、感放射線カチオン重合開始剤としては、例えばフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレ

ート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、フェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、フェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、フェニルジアゾニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジアゾニウム-p-トルエンスルホナート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスホネート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアルセネート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウムトリフルオロアセテート、4-tert-ブチルフェニルジアゾニウム-p-トルエンスルホナートなどのジアゾニウム塩類；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート4-メトキシフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナートなどのヨードニウム塩類；トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフ

フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホナートなどのスルホニウム塩類；および(1-6- $\eta$ -クメン)( $\eta$ -シクロペンタジエン)鉄(1+)六フッ化リン酸(1-)などのメタロセン化合物が挙げられる。この感放射線カチオン重合開始剤の市販品としては、例えばジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるOPTOMER SP-150、同-170(旭電化工業(株)製)、およびメタロセン化合物であるIrgacure 261(チバガイギー社製)などが挙げられる。

【0032】また、これら感放射線ラジカル重合開始剤または感放射線カチオン重合開始剤と感放射線増感剤とを併用することによって酸素による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

#### 【0033】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体【A】、重合性化合物【B】および重合開始剤【C】の各成分を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体【A】、重合性化合物【B】、重合開始剤【C】およびその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0034】本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体【A】100重量部に対して、重合性化合物【B】を、好ましくは40~200重量部、より好ましくは80~150重量部、および重合開始剤【C】を、好ましくは1~50重量部、特に好ましくは5~30重量部の割合で含有している。重合性化合物【B】が40重量部未満の場合は得られる保護膜の膜あれや膜べりを生じやすく、200重量部を超える場合は得られる保護膜の耐熱性が低下しやすい。また重合開始剤【C】の量が1重量部未満の場合は得られる保護膜の膜あれや膜べりを生じやすく、50重量部を超える場合は得られる保護膜の

透明性が低下しやすい。

【0035】本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体【A】、重合性化合物【B】および重合開始剤【C】の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチ

ル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、などのエステル類が挙げられる。

【0036】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0037】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリン酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

【0038】本発明の感放射線性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて上記以外に他の成分を含有していてもよい。

【0039】ここで、他の成分としては、塗布性や平坦化性を向上するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤が好ましく使用でき、その市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100 (BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431 (住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145 (旭硝子(株)製)、SH-28PA、SH-180、SH-183、SZ-6032、SF-8428 (東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)などが挙げられる。

【0040】これらの界面活性剤は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.01~2重量部で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、得られる保護膜の膜あれが生じやすくなる。

【0041】また基体との接着性を向上させるために接着剤を使用することもできる。このような接着剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0042】このような接着剤は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。

【0043】また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2μm程度のミロポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

#### 【0044】保護膜の形成

本発明の感放射線性樹脂組成物は、印刷法、顔料分散法、電着法、染色法などを用いて製造されるカラーフィルターなどの下地基板表面に塗布し、ブレベークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法として、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。また、ブレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70~90℃で5~15分間程度である。次にブレベークされた塗膜に所定パターンマスクを介して紫外線などの放射線を照射し、さらに現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターンを形成する。現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでも良く、現像時間は通常30~180秒間である。

【0045】上記現像液としては、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.



3. 0] - 5 - ノネンなどの水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および/または界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0046】現像後、流水洗浄を30~90秒間行い、不要な部分を除去し、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150~250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5~30分間、オープン中では30~90分間加熱処理をすることにより目的とする保護膜を得ることができる。

【0047】

【実施例】以下に合成例、実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお各種特性の評価は以下の方法によって行った。

【0048】①透明性の評価

分光光度計(150-20型ダブルビーム(日立製作所(株)製))を用いて400~800nmの透過率を測定した。このとき最低透過率が95%を超えた場合を【○】、90~95%の場合を【△】、90%未満の場合を【×】とした。

【0049】②耐熱性の評価

パターンを形成した基板を250℃のホットプレートを用いて1時間加熱し、加熱前後の膜厚を測定することにより、耐熱性を評価した。残膜率が95%を超えた場合を【○】、90~95%の場合を【△】、90%未満の場合を【×】とした。

【0050】③耐熱変色性の評価

測定基板を250℃のホットプレートで1時間加熱し、加熱前後の透過率の変化により耐熱性を評価した。このときの変化率が5%未満である場合を【○】、5~10%である場合を【△】、10%を超えた場合を【×】とした。なお透過率は①透明性の評価と同様にして求めた。

【0051】④表面硬度の測定

JIS K-5400-1990の8.4.1鉛筆引き試験により表面硬度を測定した。

【0052】⑤平坦化性の評価

触針式の膜厚測定器を用いて基板の段差を測定した。

【0053】⑥保護膜の断面形状

光学顕微鏡を用いて、20μm×20μmパターンの断面形状を観察した。図1に示したように、断面の肩の部分がなだらかな傾斜を持ち、カドがない場合を【○】、肩にカドがなく傾斜角度が急である場合を【△】とした。また、肩の部分がなだらかなカドが認められる場合、傾斜角度が垂直ないし垂直に近い場合、突起物(ツノ)がある場合、あるいは傾斜部分に膜あれが認め

られる場合を【×】とした。

【0054】合成例1

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン22.5g、メタクリル酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート56.25g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン11.25gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。

【0055】その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、テトラヒドロフラン200gに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。この後、固形分濃度が25重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、共重合体溶液【A-1】を調製した。この共重合体中の化合物(a4)の共重合量を、重合転化率および未反応ブタジエン量から求めたところ、共重合量は5.0重量%であった。(以下の合成例において、同様にして共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量を求めた。)

【0056】合成例2

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート76.5g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン11.25gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液【A-2】を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は5.0重量%であった。

【0057】合成例3

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン18.0g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート76.5g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン4.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その

後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-3]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は2.0重量%であった。

#### 【0058】合成例4

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、無水マレイン酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート76.5g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン11.25gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-4]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は5.0重量%であった。

#### 【0059】合成例5

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きp-メトキシスチレン11.25g、メタクリル酸45.0g、2-メチルシクロヘキシルアクリレート67.5g、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル90.0gおよび1, 3-ブタジエン11.25gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-5]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は5.0重量%であった。

#### 【0060】合成例6

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン22.5g、メタクリル酸45.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート67.5gおよびメタクリル酸グリシジル90.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-6]を調製した。

#### 【0061】合成例7

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート65.25g、

メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン22.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-7]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は10.0重量%であった。

#### 【0062】合成例8

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート54.0g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン33.75gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-8]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は15.1重量%であった。

#### 【0063】合成例9

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン11.25g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート42.75g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン45.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-9]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は20.0重量%であった。

#### 【0064】合成例10

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)9.0gを溶解したジエチレングリコールジメチルエーテル溶液459.0gを仕込んだ。引き続きスチレン21.375g、メタクリル酸36.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート76.5g、メタクリル酸グリシジル90.0gおよび1, 3-ブタジエン1.125gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を5時間保持した後、90℃で1時間加熱して重合を終結させた。その後、合成例1と同様にして共重合体溶液[A-10]を調製した。この共重合体中の1, 3-ブタジエンの共重合量は0.5重量%であった。

#### 【0065】実施例1

## 組成物の調製

合成例1で得られた共重合体溶液[A-1]100g (共重合体量25g)をジエチレングリコールジメチルエーテル13.64gで希釈したのち、重合開始剤[C]として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン7.5g、重合性化合物[B]として多官能アクリレートであるアロニックスM-400(東亜合成化学工業(株)製)25.0g、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.25gおよび界面活性剤としてSH-28PA(東レシリコン(株)製)の1.0重量%ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液0.625gを溶解し、孔径0.22μmのミリポアフィルタで濾過して組成物溶液(S-1)を調製した。

## 【0066】(i)塗膜の形成

SiO<sub>2</sub>ディップガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液(S-1)を塗布した後、80℃で5分間ホットプレート上でプレベークして膜厚2.0μmの塗膜を形成した。

## 【0067】(ii)露光および現像による不要な部分の除去

上記(i)で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、385nmでの強度が10mW/cm<sup>2</sup>である紫外線を30秒間照射した。この際の紫外線照射は酸素雰囲気(空气中)で行った。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で25℃で1分間現像した後、純水で1分間リンスした。これらの操作により、不要な部分を除去し、20μm×20μmのパターン(残し)を解像することができた。このパターンを有する塗膜を用いて、保護膜の断面形状を判定した。結果を表1に示す。

## 【0068】(iii)塗膜の硬化

上記(ii)で得られたパターンを有する塗膜を、ホットプレート上で200℃で20分間加熱し、塗膜を硬化させた。ここで得られた硬化させた塗膜を有する基板を用いて耐熱性を評価した。結果を表1に示す。

## 【0069】(iv)透明性、耐熱変色性および表面硬度の評価

上記(i)において、SiO<sub>2</sub>ディップガラス基板の代わりにコーニング7059(コーニング社製)基板を用いた以外は(i)と同様にして組成物溶液の塗膜を形成した。次いで30秒間全面露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で現像処理した後、超純水で1分間リンスした。次いでホットプレート上で200℃で20分間加熱した。得られた塗膜を有するコーニング7059基板を用いて透明性、耐熱変色性および表面硬度を評価した。結果を表1に示す。

## 【0070】(v)平坦化性の評価

上記(i)で使用したSiO<sub>2</sub>ガラス基板の代わりに、1.0μmの段差を有するSiO<sub>2</sub>ウェハーを用いた以

外は、上記(i)～(iii)と同様にして、硬化させたパターンを有する塗膜を形成させた。これを用いて基板の段差を測定した。結果を表1に示す。

## 【0071】実施例2

実施例1において、共重合体溶液[A-1]の代わりに共重合体溶液[A-2]100g(共重合体量25g)を用い、Irgacure369を6.25g、アロニックスM-400を20.0g使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-2)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0072】実施例3

実施例2において、共重合体溶液[A-2]の代わりに共重合体溶液[A-3]を用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-3)を調製し、評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0073】実施例4

実施例2において、共重合体溶液[A-2]の代わりに共重合体溶液[A-4]を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.2重量%水溶液を用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-4)を調製し評価したところ、20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0074】実施例5

実施例2において、共重合体溶液[A-2]の代わりに共重合体溶液[A-5]を用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-5)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0075】実施例6

実施例1において、Irgacure369の代わりにIrgacure907を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-6)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0076】実施例7

実施例1において、Irgacure369;7.5gの代わりに、Irgacure369;3.75gとIrgacure907;3.75gを併用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-7)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20μm×20μmのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

## 【0077】実施例8

実施例1において、Irgacure369の代わりに

Irgacure261を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.20重量%水溶液を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-8)を調製し評価したところ、20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0078】実施例9

実施例2において、アロニックスM-400の代わりにKAYARAD DPHAを用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-9)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0079】実施例10

実施例2において、アロニックスM-400の代わりにビスコート295(大阪有機化学工業(株)製)を用い、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.40重量%水溶液を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-10)を調製し評価したところ、20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0080】実施例11

実施例2において、共重合体溶液[A-2]の代わりに共重合体溶液[A-7]100g(共重合体量25g)を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-11)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0081】実施例12

実施例2において、共重合体溶液[A-2]の代わりに共重合体溶液[A-8]100g(共重合体量25g)

を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-12)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0082】比較例1

実施例1において、共重合体溶液[A-1]の代わりに共重合体溶液[A-6]100g(共重合体量25g)を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(CS-1)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0083】比較例2

実施例1において、共重合体溶液[A-1]の代わりに共重合体溶液[A-9]100g(共重合体量25g)を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(CS-2)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0084】比較例3

実施例1において、共重合体溶液[A-1]の代わりに共重合体溶液[A-10]100g(共重合体量25g)を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(CS-3)を調製し評価した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.14重量%水溶液で20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mのパターンを解像することができた。結果を表1に示す。

#### 【0085】

【表1】

表 1

実施例	断面形状	耐熱性	透明性	耐熱変色性	表面硬度	平坦化性(μm)
実施例 1	○	○	○	○	3 H	0.1 以下
実施例 2	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 3	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 4	○	○	○	○	2 H	0.1 以下
実施例 5	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 6	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 7	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 8	○	○	○	○	3 H	0.1 以下
実施例 9	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 10	○	○	○	○	4 H	0.1 以下
実施例 11	○	○	○	○	3 H	0.1 以下
実施例 12	○	○	○	○	2 H	0.1 以下
比較例 1	×	○	○	○	3 H	0.2 以下
比較例 2	○	△	△	△	H	0.1 以下
比較例 3	△	○	○	○	4 H	0.1 以下

## 【0086】

【発明の効果】本発明によれば、保護膜として従来から要求される諸特性、具体的には、密着性、表面硬度、透明性、耐熱性、耐光性、耐薬品性および耐水性を満たすと共に、下地基板であるカラーフィルターの段差を平坦化することが可能であり、さらに放射線照射、および現像によって不要な部分（例えばカラーフィルター以外の部分）の保護膜を容易に除去することができ、しかも、断線し難い断面形状を形成する保護膜を与える、光デバイス用保護膜形成材料として好適な感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0087】次に、本発明の好ましい態様を列記する。

1) 共重合体 [A] において化合物 (a1) の共重合量が5～40重量%であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

2) 共重合体 [A] において化合物 (a2) の共重合量が10～70重量%であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

3) 共重合体 [A] において化合物 (a3) の共重合量が10～70重量%であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

4) 共重合体 [A] において化合物 (a4) の共重合量が1～10重量%であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

5) 化合物 (a1) がアクリル酸、メタクリル酸および無水マレイン酸の群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

6) 化合物 (a2) がメタクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチルの群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

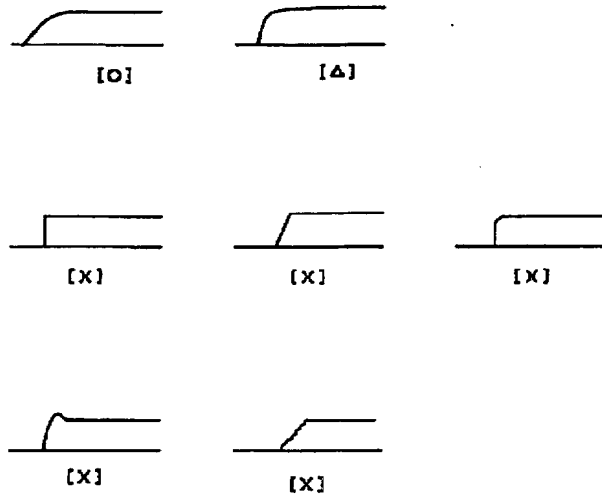
7) 化合物 (a3) がスチレン、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレンおよび2-メチルシクロヘキシルアクリレートの群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

8) 化合物 (a4) が1, 3-ブタジエン、イソブレンおよび2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンの群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【図面の簡単な説明】

【図1】保護膜の断面形状を示した説明図である。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 別所 信夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成13年8月28日(2001.8.28)

【公開番号】特開平8-183819  
【公開日】平成8年7月16日(1996.7.16)  
【年通号数】公開特許公報8-1839  
【出願番号】特願平6-339138  
【国際特許分類第7版】

C08F 290/04 MRP

【F I】

C08F 290/04 MRP

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月3日(2000.10.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物およびそれ  
から形成された光デバイス用保護膜

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】追加

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 【A】(a1)不飽和カルボン酸および/  
または不飽和カルボン酸無水物、

(a2)エポキシ基含有不飽和化合物、

(a3)前記(a1)および(a2)以外のモノオレフィン系不飽和化合物および(a4)共役ジオレフィン系不飽和化合物の共重合体であり、かつ(a4)の共重合量が1～15重量%である共重合体、【B】エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、ならびに【C】感放射線重合開始剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物であって、光デバイス用保護膜の形成に用いるための感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された光デバイス用保護膜。